

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
Hisashi HOTTA	)	Group Art Unit: Unassigned
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
Filed: April 6, 2001	)	
For: PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE	)	
	)	
	)	
	)	
	)	
	)	



#3  
D.C.  
7-26-01

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Nos. 2000-106078 and 2000-135490

Filed: April 7, 2000 and May 9, 2000

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: April 6, 2001

By:

Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC903 U.S. PTO  
09/826888



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 4月 7日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-106078

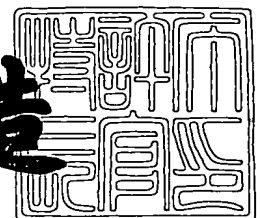
出 願 人  
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 3月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3017651

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-99716

【提出日】 平成12年 4月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/11  
B41C 1/055 501  
G03F 7/09

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 堀田 久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粗面化されたアルミニウム基体上に密度が  $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$  の無機皮膜を形成してなる支持体上に、赤外線レーザー露光により書き込み可能な記録層を設けてなることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】 前記支持体が、粗面化されたアルミニウム基体上に、 $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$  の無機皮膜を設けた後、封孔処理を行って得られることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】 前記  $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$  の無機皮膜が、陽極酸化皮膜であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版原版に関するものであり、特に、光熱変換によってレーザー光を熱に変換し、発生した熱により記録を行うヒートモード型の感熱記録層を設けた平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザー光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿などを直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版させる技術が注目されている。

このような画像形成材料としては、感光層中に存在する赤外線吸収剤がその光熱変換作用を発現し、露光により発熱し、その熱により感光層の露光部分が可溶化し、ポジ画像を形成する所謂サーマルタイプのポジ型平版印刷版や、その熱により、ラジカル発生剤や酸発生剤がラジカルや酸を発生し、それによりラジカル重合反応や酸架橋反応が進行して不溶化し、ネガ型画像を形成するサーマルタイプのネガ型平版印刷版が挙げられる。

【0003】

このようなサーマルタイプの画像形成においては、レーザー光照射によって感光層中で光熱変換物質により熱が発生してその熱が画像形成反応を引き起こす。しかしながら、粗面化され陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム支持体では、支持体の熱伝導率が感光層に比べ極めて高いため、感光層支持体界面付近で発生した熱は画像形成に充分使用されないうちに支持体内部に拡散してしまい、その結果感光層支持体界面では、ポジ型感光層は分解反応が不十分となり、本来の非画像部分に残膜が発生してしまうという低感度の問題を本質的に抱えている。

この問題に対処するため、ポジ型では感光層支持体界面での感光層現像性を向上させるため下塗りがいろいろ検討されており、一方ネガ型では後加熱によって露光部分を強制的に硬化させたり表面層が特に硬化しやすいように感光層を調整することが試みられているが、いずれにおいても十分満足のいくレベルには到達できていない。

また、支持体或いは中間層として熱伝導性の低い有機材料を使用することが検討されているが、有機材料層を支持体に形成すると、断熱性は向上するものの、記録層との密着性や非画像部の親水性に関しては、実用レベルには達し難いという問題があった。

特に最近の市場動向として、生産性の向上のため露光時間の短縮化や、レーザーの長寿命化のためになるべく低出力で使用したいなどの要求が強いため、レーザー光で直接製版可能であり、発生した熱を効率よく画像形成反応に生かし、非画像部のアルカリ性現像液に対する溶解性に優れ、高感度化と残膜に起因する非画像部の汚れが抑制された平版印刷版原版が求められていた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、赤外線レーザー露光により書き込み可能であり、高感度であり、且つ、汚れのない高画質の印刷物が得られるサーマルタイプの平版印刷版原版を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、アルミニウム基体上に、

低密度の断熱性の高い無機皮膜を形成することで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の平版印刷版原版は、粗面化されたアルミニウム基体上に密度が $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$ の無機皮膜を形成してなる支持体上に、赤外線レーザー露光により書き込み可能な記録層を設けてなることを特徴とする。

また、必要に応じて、アルミニウム基体上に、 $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$ の無機皮膜を設けた後、封孔処理を行い、記録層を形成してもよい。

ここで、前記 $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$ の無機皮膜が陽極酸化皮膜であることが好ましい態様である。

この平版印刷版原版に設けられる赤外線レーザーで書き込み可能な記録層としては、赤外線吸収剤、熱によって酸或いはラジカルを発生する化合物、及び、酸或いはラジカルによって架橋を形成したり、重合反応を起こす化合物、を含有するネガ型の記録層、または、赤外線吸収剤、及び、熱によって結合構造が解け、アルカリ水溶液等に可溶性となる化合物を含有するポジ型の記録層が挙げられる。

#### 【0006】

本発明の作用は明確ではないが、アルミニウム（合金）基体上に密度が $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$ の無機皮膜を形成することで、この密度が小さく、内部に空隙部分を多数有する皮膜が断熱層として働くようになり感光層支持体界面の熱伝達性を下げ、感度向上につながったものと考えられる。

本発明の好ましい態様においては、さらに、皮膜表面の空隙部を封孔処理により塞ぐことで、低密度皮膜の空気を保持する層が封孔により固定化されることになり、より一層の感度向上が達成できる。このような構造の支持体では、断熱性に極めて優れるため、感光層中の染料、バインダー等の親油成分の残膜等も効果的に防ぐことができるという利点も有する。また、印刷時にインクの空隙部への潜り込みを抑制できるため、良好な汚れ性を提供できる利点をも有する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

##### <支持体>

本発明に用いられる支持体は、粗面化されたアルミニウム基体上に密度が $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$ の無機皮膜（以下、適宜、低密度皮膜と称する）を形成してなることを特徴とする。

（アルミニウム基体）

支持体の基板となるアルミニウム基体としては、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属、即ち、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。以下、本発明でアルミニウム基体と称する場合、不可避的不純物を含有する純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙を包含するものとする。

また、本発明のアルミニウム基体として、さらに、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シート等を用いることもできる。

【0008】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に基板として適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などの材料を適宜利用することが出来る。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大さ、印刷版の大さ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。

【0009】

〔基板の粗面化处理〕

（砂目立て処理）



アルミニウム板はより好ましい形状に砂目立て処理させる。砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

#### 【0010】

その中でも本発明に有用に使用される砂目表面を作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目たてする電気化学的方法であり、適する電流密度は陽極時電気量  $50\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$  の範囲である。さらに具体的には、0.1～50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度  $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、時間1秒～30分、電流密度  $100\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$  の条件で直流又は交流を用いて行われる。電気化学的粗面化は、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、感光層と基板の密着を向上する上でも不可避である。

この粗面化により、平均直径約  $0.5 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$  のクレーターまたはハニカム状のピットをアルミニウム表面に30～100%の面積率で生成することが出来る。ここで設けたピットは印刷版の非画像部の汚れにくさと耐刷力を向上する作用がある。

電気化学的処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち電流と電流を流した時間の積が電気化学的粗面化における重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成出来ることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さとしては  $R_a = 0.2 \sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$  が好ましい。

#### 【0011】

##### (エッチング処理)

このように砂目立て処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破

壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用い、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、20～100℃であり、Alの溶解量が5～20 g/m<sup>3</sup>となるような条件が好ましい。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90℃の温度の15～65重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。

#### 【0012】

<1000～3200 kg/m<sup>3</sup>の密度の無機皮膜形成処理>

以上のようにして処理されたアルミニウム基板上に低密度の断熱性に優れた皮膜を形成するためには、さらにシリカ、ソーダガラス、ホウ珪酸ガラス等のガラス類による処理や陽極酸化皮膜形成処理が好適に用いられる。このうち、陽極酸化処理は、陽極酸化条件の選択により、所定の空隙となるマイクロポアを形成できる。陽極酸化条件やその後処理の条件によりマイクロポアの容積を制御することにより所望の低密度皮膜を容易に形成しうる観点から好ましい。

陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独あるいはこれらの二種以上を組み合わせ水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

#### 【0013】

この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li

、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオン；等が挙げられ、その濃度としては0～10000ppm程度含まれても良い。

#### 【0014】

陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80%、液温-5～70℃、電流密度0.5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10～200秒の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化する方法が好ましい。本発明においては、陽極酸化皮膜は0.5～20g/m<sup>2</sup>の範囲で形成されることが好ましく、1g/m<sup>2</sup>以下であると版に傷が入りやすく、20g/m<sup>2</sup>以上は製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.0～10g/m<sup>2</sup>である。更に好ましくは、1.5～6g/m<sup>2</sup>である。

具体的な皮膜密度の制御方法としては、電流密度を低くして、長時間陽極酸化を行うことで、小さな空孔が多数形成され、良好な低密度皮膜が形成される傾向にある。また、電解液の温度を高くしたり、電解液の濃度を高くすると、陽極酸化皮膜の表面に形成される空孔の直径が大きくなる傾向があることが知られており、これと後述する封孔処理とを組み合わせることで所望の密度の皮膜を形成してもよい。また、陽極酸化処理後に酸やアルカリ溶液でマイクロポアを溶解することにより、一旦形成された陽極酸化皮膜を低密度化する方法を用いることもできる。なお、これらの制御方法については、当業者が適宜選択することができる。

#### 【0015】

上記の条件で、低密度皮膜を形成するが、形成された皮膜の密度は、例えば、メイソン法（クロム酸／磷酸混合液溶解による陽極酸化被膜重量法）による重量測定と、断面をSEMで観察して求めた膜厚から、以下の式によって算出することができる。

密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) = (単位面積あたりの皮膜重量/膜厚)

ここで形成された皮膜の密度が  $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$  未満では皮膜強度が低くなり、画像形成性や耐刷性などに悪影響を及ぼす可能性があり、 $3200 \text{ kg}/\text{m}^3$  を超えると十分な断熱性が得られず、感度向上効果が低くなる。

#### 【0016】

(封孔処理：表面積調整のための処理)

$1000 \sim 3200 \text{ kg}/\text{m}^3$  の密度の皮膜を作成後、支持体表面積を見掛けの表面積の1から30倍にするための処理がなされる。ここでいう見掛けの表面積とは、例えば  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  の印刷版の場合、粗面化処理及び陽極酸化処理が片面のみになされている場合には  $10000 \text{ mm}^2$  をさし、両面とも処理されて両面とも印刷版として使用される場合には  $20000 \text{ mm}^2$  を指す。

表面積を所望の値にする最も一般的な方法として特開平4-176690、特願平10-106819に記載の加圧水蒸気や熱水による陽極酸化皮膜の封孔処理が挙げられる。また珪酸塩処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム塩処理、電着封孔処理、トリエタノールアミン処理、炭酸バリウム塩処理、極微量のリン酸塩を含む熱水処理等の公知の方法を用いて行うこともできる。封孔処理皮膜は、例えば、電着封孔処理をした場合にはポアの底部から形成され、また、水蒸気封孔処理をした場合にはポアの上部から形成され、封孔処理の仕方によって封孔処理皮膜の形成され方は異なるが、いずれの封孔処理を行った場合においても所望の表面積の範囲を満たす支持体得られるように封孔処理が行われる。

その他にも表面積を範囲内のできれば方法は特に問わないが、例えば、溶液による浸漬処理、スプレー処理、コーティング処理、蒸着処理、スパッタリング、イオンプレーティング、溶射、鍍金等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

#### 【0017】

具体的処理方法として、例えば、特開昭60-149491号公報に開示されている、少なくとも1個のアミノ基と、カルボキシル基及びその塩の基並びにスルホ基及びその塩の基からなる群から選ばれた少なくとも1個の基とを有する化

合物からなる層、特開昭60-232998号公報に開示されている、少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個の水酸基を有する化合物及びその塩から選ばれた化合物からなる層、特開昭62-19494号公報に開示されているリン酸塩を含む層、特開昭59-101651号公報に開示されているスルホ基を有するモノマー単位の少なくとも1種を繰り返し単位として分子中に含む高分子化合物からなる層等をコーティングによって設ける方法が挙げられる。

## 【0018】

また、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸エステル、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれる化合物層を設ける方法もある。

## 【0019】

封孔処理には、該不飽和基を有するシランカップリング剤を塗設処理しても良く、例えばN-3-(アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アリルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリエトキシシラン、2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、N-(3-メタクリキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(メタクリロキシイメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メ

タクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン、メトキシジメチルビニルシラン、1-メトキシ-3-（トリメチルシロキシ）ブタジエン、スチリルエチルトリメトキシシラン、3-（N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ）-プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、O-（ビニロキシエチル）-N-（トリエトキシシリルプロピル）ウレタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ジアリルアミノプロピルメトキシシランを挙げることができる。これらのうち好ましくは、不飽和基の反応性が早いメタクリロイル基、アクリロイル基を含むカップリング剤が好ましいが、不飽和基が2官能であればビニル基、アリル基であればかまわない。

## 【0020】

その他にも特開平5-50779に示すゾルゲルコーティング処理、特開平5-246171に示すホスホン酸類のコーティング処理、特開平6-234284、特開平6-191173及び特開平6-230563に記載のバックコート用素材をコーティングにより処理する方法、特開平6-262872に示すホスホン酸類の処理、特開平6-297875に示すコーティング処理、特開平10-109480に記載の方法で陽極酸化処理する方法、特願平10-252078及び特願平10-253411に記載の浸漬処理方法等、何れの方法によっても良い。

## 【0021】

## &lt;画像形成層&gt;

以上のように作成された本発明に係るアルミニウム支持体には必要に応じて以下の画像形成層が形成される。本発明に用いられる画像形成層は、赤外線レーザー

の照射により書き込み可能なものであれば、特に制限されない。このような、赤外線レーザ露光により直接記録可能であり、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が変化する感光層を以下、適宜、サーマルタイプ感光層と称する。

サーマルタイプのレーザー直描型平版印刷版用感光層としては、公知のものを適用することができ、例えば、特開平 9-222737 号、特開平 9-90610 号、特開平 9-87245 号、特開平 9-43845 号、特開平 7-306528 号の各公報、或いは本願出願人による特願平 10-229099 号、特願平 11-240601 号の各明細書に記載の感光層、記録層などが挙げられる。

#### 【0022】

このようなサーマルタイプ感光層は、赤外線吸収剤、水不溶性且つアルカリ水溶液可溶性高分子化合物及びその他の任意成分を含有する。ポジ型の記録層は、光照射や加熱により発生する酸や熱エネルギーそのものにより、層を形成していた高分子化合物の結合が解除されるなどの働きにより水やアルカリ水に可溶性となり、現像により除去されて非画像部を形成するものである。ネガ型の記録層は、光照射や加熱により発生するラジカル或いは酸が開始剤や触媒となり、記録層を構成する化合物が重合反応、架橋反応を生起し、硬化して画像部を形成するものである。

#### 【0023】

なお、本発明の記録層には、水不溶性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子が用いられるが、この高分子化合物を、以下、適宜、単に「アルカリ水可溶性高分子」と称する。

本発明の記録層に好適な、このような高分子化合物としては、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

中でも、下記(1)～(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点、溶解抑制能発現の点で好ましい。

#### 【0024】

(1) フェノール基 ( $-Ar-OH$ )

(2) スルホンアミド基 ( $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ )

(3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)

$[-\text{SO}_2\text{NHCOR}, -\text{SO}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{R}, -\text{CONH}\text{SO}_2\text{R}]$

(4) カルボン酸基 ( $-\text{CO}_2\text{H}$ )

(5) スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )

(6) リン酸基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ )

【0025】

上記(1)～(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0026】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基および(3)活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

【0027】

上記(1)～(3)より選ばれるアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) フェノール基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(m-、p-、またはm-/p-混合のいずれでもよい)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることにもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

【0028】



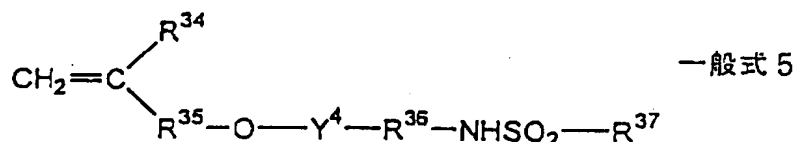
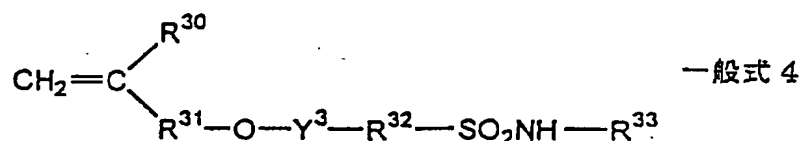
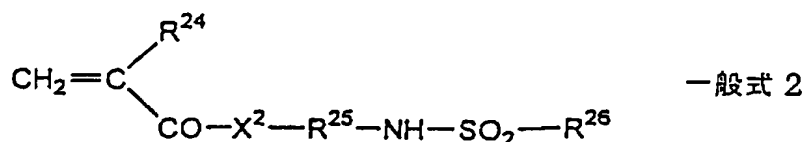
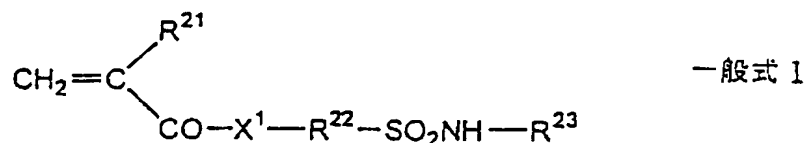
アルカリ水可溶性高分子の重量平均分子量は、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ で、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^4$ のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの高分子を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、*o*-クチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

## 【0029】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式1～一般式5で表される化合物が挙げられる。

## 【0030】

【化 1】



【0031】

〔式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  は、それぞれ独立に  $-\text{O}-$  または  $-\text{NR}^{27}-$  を表す。 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{24}$  は、それぞれ独立に水素原子または  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{29}$ 、 $\text{R}^{32}$  及び  $\text{R}^{36}$  は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{27}$  及び  $\text{R}^{33}$  は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{37}$  は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{30}$  及び  $\text{R}^{34}$  は、それぞれ独立に水素原子または  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{35}$  は、それぞれ独立に単結合、または置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。

す。 $Y^3$ 、 $Y^4$  は、それぞれ独立に単結合、または $-CO-$ を表す。]

【0032】

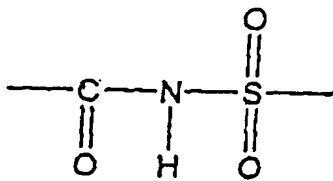
一般式1～5で表される化合物のうち、本発明のポジ型平版印刷用材料では、特に、*m*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0033】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

【0034】

【化2】



【0035】

具体的には、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0036】

ポジ型記録層に用いるアルカリ水可溶性高分子を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0037】

前記共重合体は、共重合させる（１）～（６）より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に１０モル％以上含まれているものが好ましく、２０モル％以上含まれているものがより好ましい。１０モル％未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

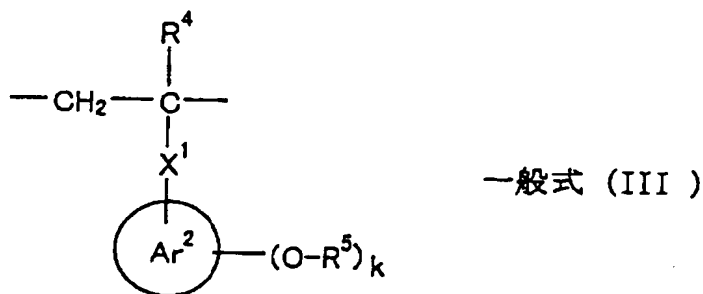
ネガ型の画像形成材料の記録層に使用できる好ましい高分子としては、ヒドロキシ基またはアルコキシ基が直接結合した芳香族炭化水素環を側鎖又は主鎖に有するポリマーが挙げられる。アルコキシ基としては、感度の観点から、炭素数２０個以下のものが好ましい。また、芳香族炭化水素環としては、原料の入手性から、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環が好ましい。これらの芳香族炭化水素環は、ヒドロキシ基またはアルコキシ基以外の置換基、例えば、ハロゲン基、シアノ基等の置換基を有していても良いが、感度の観点から、ヒドロキシ基またはアルコキシ基以外の置換基を有さない方が好ましい。

【００３８】

本発明において、好適に用いることができるバインダーポリマーは、下記一般式（III）で表される構成単位を有するポリマー、又はノボラック樹脂等のフェノール樹脂である。

【００３９】

【化３】



【００４０】

式中、 $\text{Ar}^2$  は、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環を示す。 $\text{R}^4$  は、水素原子またはメチル基を示す。 $\text{R}^5$  は、水素原子または炭素数２０個以下のアルコキシ基を示す。 $\text{X}^1$  は、単結合または、C、H、N、O、Sより選ばれた１種以上の原子を含み、かつ炭素数０～２０個の２価の連結基を示す。 $k$  は

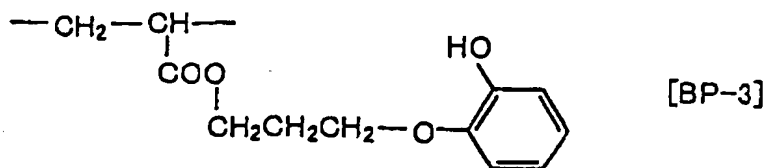
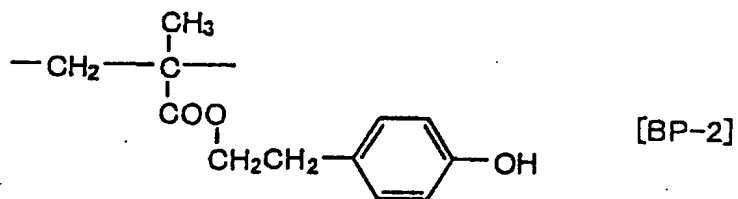
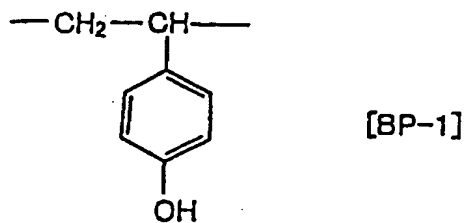
、 1 ～ 4 の整数を示す。

【 0 0 4 1 】

まず、本発明において、好適に用いられる一般式 (III) で表される構成単位  
の例 ( [ B P - 1 ] ～ [ B P - 6 ] ) を以下に挙げるが、本発明はこれに制限さ  
れるものではない。

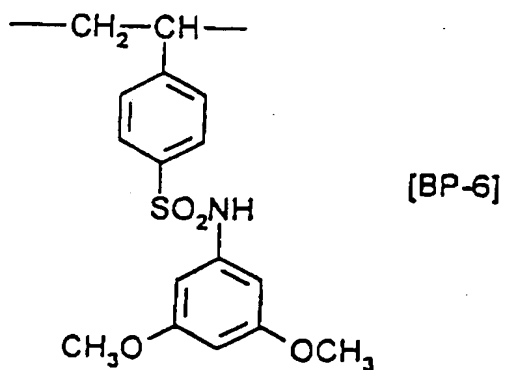
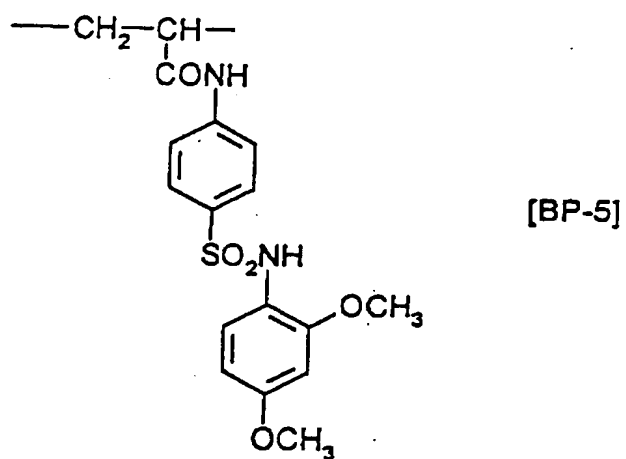
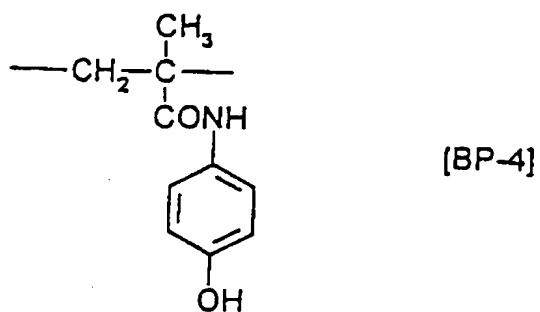
【 0 0 4 2 】

【化 4】



【 0 0 4 3 】

【化 5】



【 0 0 4 4 】

これらの構成単位を有するポリマーは、対応するモノマーを用い、従来公知の方法によりラジカル重合することにより得られる。

## 【 0 0 4 5 】

次に、ノボラック類について述べる。本発明で好適に用いられるノボラック樹脂は、フェノールノボラック、o-、m-、p-の各種クレゾールノボラック、及びその共重合体、ハロゲン原子、アルキル基等で置換されたフェノールを利用したノボラックが挙げられる。

これらのノボラック樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000～2万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000～15000の範囲である。多分散度は1以上が好ましくは、さらに好ましくは1.1～1.0の範囲である。

## 【 0 0 4 6 】

本発明に係る記録層に含有される赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、レーザ走査により光化学反応等が起こり、記録層の現像液に対する溶解性が大きく増加する。

本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料又は顔料である。好ましくは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

これらの赤外線吸収剤は、露光波長に対して光熱変換機能を有するものであればいずれも適用できるが、具体的には、例えば、本願出願人による特開平11-

9 8 5 号公報段落番号〔0 0 3 8〕～〔0 0 5 0〕に記載のものを好適に適用できる。

これらの染料又は顔料の添加量としては、記録層塗布液の全固形分に対して、0. 0 1 ～ 3 0 重量％程度であることが好ましい。

【0 0 4 8】

さらに、特願平 1 0 - 2 3 7 6 3 4 号に記載のアニオン性赤外線吸収剤も好適なものとして挙げることができる。

【0 0 4 9】

ネガ型記録層には、露光部におけるアルカリ水可溶高分子化合物のアルカリ水溶解性を低下させるために、光または熱により分解して酸を発生する酸発生剤及び発生した酸により架橋反応を生起させ、バインダー高分子を硬化させる酸架橋剤、或いは、光または熱によりラジカルを発生させる化合物及び発生したラジカルにより重合し、硬化する化合物等、を含有させる。

【0 0 5 0】

本発明に係る記録層には、さらに必要に応じてこれら以外に種々の公知の添加剤を併用することができる。

これらの化合物を好適な溶媒に溶解して感光層塗布液を調整し、先に述べた特定の表面積を有するアルミニウム支持体上に塗布することで、本発明の平版印刷版原版を得ることができる。

本発明に係る記録層の塗布量（固形分）は用途によって異なるが、0. 0 1 ～ 3. 0 g / m<sup>2</sup>の範囲に調整される。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光層の被膜特性は低下する。

【0 0 5 1】

【実施例】

以下、実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。



(実施例 1～3)

<支持体の作成方法>

(a) Al を主とする金属として、Si : 0.07%、Fe : 0.30%、Cu : 0.017%、Mn : 0.001%、Mg : 0.001%、Zn : 0.001%、Ti : 0.03%、残部は Al to 不可避不純物の合金を用いて溶湯を調整し、溶湯処理、濾過を行った上で、厚さ 500 mm 幅 1200 mm の鋳塊を DC 鋳造法で作成し、表面を平均 10 mm 面削機で削り取った後、約 5 時間 550℃ で均熱保持し、温度 400℃ に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ 2.7 mm の圧延板とし、更に連続焼鈍機を使って熱処理を 500℃ で行った後、冷間圧延で、厚さ 0.24 mm に仕上げた。このアルミ板を幅 1030 mm にした後、連続的に処理を行った。

【0052】

(b) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2.6 wt%、アルミニウムイオン濃度 6.5 wt%、温度 70℃ でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を  $7 \text{ g/m}^2$  溶解した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(c) 温度 30℃ の硝酸濃度 1 wt% 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt% 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0053】

(d) 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸 1 wt% 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt%、アンモニウムイオン 0.007 wt% 含む)、温度 50℃ であった。交流電源波形は図 1 に示した波形で電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 2 msec、duty 比 1 : 1、台形の短形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図 2 に示すものを 2 個使用した。

電流密度は電流のピーク値で  $30 \text{ A/dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $270 \text{ C/dm}^2$  であった。補助陽極には電源から流れる電

流の5%を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0054】

(e) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%でスプレーによるエッチング処理を70℃でおこない、アルミニウム板を $0.2\text{ g/m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(f) 温度60℃の硫酸濃度25wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこなった。ここまでの基板を基板Aとした。

【0055】

(g) 搬送式の陽極酸化装置を使って硫酸濃度450g/l（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）、温度50℃、電流密度 $2\text{ A/dm}^2$ 、処理時間200秒にて陽極酸化処理をおこなってから、スプレーによる水洗をおこなった。なお、陽極酸化条件を表1に記載のように変えて行った。

【0056】

【表1】

支持体	陽 極 酸 化 条 件			
	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電解時間 (秒)	電解温度 (℃)	電解液濃度 (g/l)
B-1	2	200	50	450
B-2	30	15	50	450
B-3	25	10	50	100

【0057】

ここで形成された低密度皮膜の密度は、メイソン法（クロム酸／リン酸混合液溶解による陽極酸化皮膜重量法）及び断面をSEMにより3箇所観察した結果より、それぞれ10箇所合計30箇所から測定された膜厚から求め、重量／膜厚を

密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) とした。測定結果を下記表 2 に示す。

(h) つぎに、特許登録第 2791730 号公報記載の封孔処理装置を使用して水蒸気封孔処理を  $100^\circ\text{C}$ 、1 気圧、10 秒間にて封孔率 = { (未封孔の比表面積 - 封孔後の比表面積) / 未封孔の表面積 } \* 100 が 90% となるように行った。

比表面積：実際に測定した表面積 / 見掛けの表面積

実際の表面積は、ユアサアイオニクス製カンタソープにて、ヘリウムと 0.1% クリプトンの混合ガスの吸着量から物理吸着を前提に算出した。

【0058】

(i) つぎに、3 号珪酸ソーダ 1% 水溶液にて  $20^\circ\text{C}$ 、10 秒間処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。ここまでの基板を陽極酸化条件に従い、それぞれ基板 B-1 ~ 基板 B-3 とする。

【0059】

(下塗り層の形成)

前記基板 B-1 ~ 基板 B-3 に下記下塗り液を塗布し、塗膜を  $80^\circ\text{C}$  で 15 秒間乾燥した。乾燥後の塗膜の被覆量は  $15 \text{ mg}/\text{m}^2$  であった。

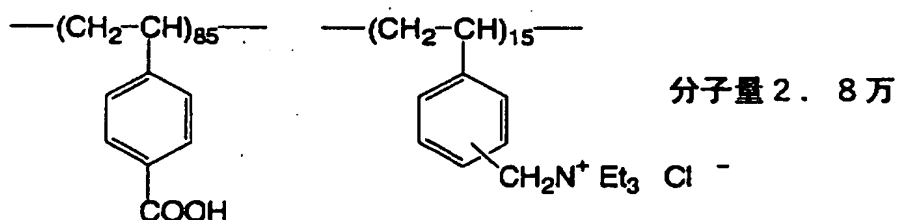
【0060】

(下塗り液)

- ・ 下記高分子化合物 0.3 g
- ・ メタノール 100 g
- ・ 水 1 g

【0061】

【化 6】



【0062】

次いで、下記の感光層塗布液 1 を調製し、下塗りした基板に、この感光層塗布液 1 を塗布量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、実施例 1～3 の平版印刷版用原版を得た。

## 【0063】

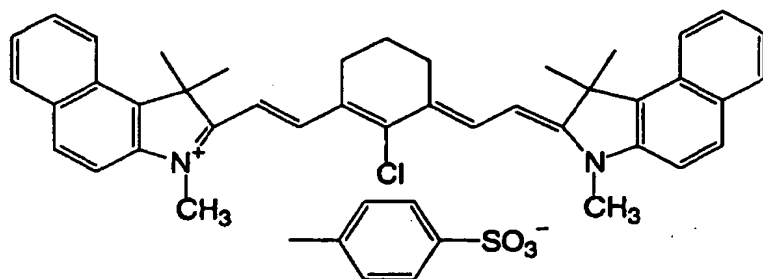
## (感光層塗布液 1)

・カプリン酸	0.03	g
・下記特定の共重合体 1	0.75	g
・m, p-クレゾールノボラック	0.25	g
(m/p 比 = 6/4、重量平均分子量 3,500、未反応 クレゾール 0.5 重量%含有)		
・p-トルエンスルホン酸	0.003	g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.03	g
・シアニン染料 A (下記構造)	0.017	g
・ビクトリアピュアブルー BOH の対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015	g
・フッ素系界面活性剤	0.05	g
(メガファック F-177、大日本インキ化学工業(株)製)		
・γ-ブチルラクトン	10	g
・メチルエチルケトン	10	g
・1-メトキシ-2-プロパノール	1	g

## 【0064】

## 【化 7】

## シアニン染料 A



## 【0065】

## 〔特定の共重合体1の合成〕

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツロフラスコにメタクリル酸31.0g(0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g(0.36モル)及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g(0.36モル)を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

## 【0066】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g(0.30モル)を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

## 【0067】

次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三ツロフラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.94g(0.0258モル)、アクリロニトリル0.80g(0.015モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製)0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸エチル2.94g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し

、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ53,000であった。

## 【0068】

## ＜感度の評価＞

上記のように得られた平版印刷版用原版を出力500mW、波長830nm、ビーム径 $17\mu\text{m}$  ( $1/e^2$ )の半導体レーザーを用いて主操作速度5m/秒にて露光した後、富士写真フイルム（株）製PSプロセッサ-900NP現像機を使用して、PS版用現像液LH-DP（1：7.8）水希釈液で45ms/cmの電導度で現像した。

## 【0069】

上記のように画像形成した後、ベタ画像部分に富士写真フイルム（株）製ポジ消去液RP-1Sをのせ25℃で1分間経ってから水洗いした消去部分と現像処理による非画像部分とのバインダー残存量の違いを280nmでの拡散反射による吸光度の差として求めこれを残膜とした。残膜量が急激に増えていく直前の最低の版面エネルギー量を感度とした。結果を前記表2に併記する。

## 【0070】

## ＜汚れ性の評価＞

上記のようにして画像形成された平版印刷版をハイデルベルグ社製SOR-M印刷機にて100枚印刷後印刷を停止し、30分間放置する。その後、再度印刷機に取り付けて100枚印刷した。その時の非画像部のインクの払われ方を観察し、以下の基準により評価した。

○：インクの払われ方が速い（汚れ難い）

△：インクの払われ方がやや遅いが×程遅くはない

×：インクの払われ方が遅い（汚れ易い）

結果を表2に併記する。

## 【0071】

（実施例4）

実施例 3 に用いた基板 B-3 の製造工程において、封孔処理を行わなかった以外は同様にして基板を作成し、実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を得て、実施例 4 とした。実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 2 に示した。

(実施例 5)

実施例 3 に用いた基板 B-3 の製造工程において、基板 A をスパッタリング装置で  $\text{SiO}_2$  をターゲット材として、雰囲気ガス：Ar 5 m

torr Rf 1 kW で 27 分間スパッタリングして低密度皮膜を形成し、陽極酸化処理を行わなかった他は、実施例 3 と同様にして平版印刷版原版を得て、実施例 5 とした。実施例 1 と同様の評価を行い、結果を表 2 に示した。

【0072】

(比較例 1)

基板 A をスパッタリング装置で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をターゲット材として雰囲気ガス：Ar 5 m torr Rf 1 KW で 27 分間スパッタリングして皮膜を形成し、陽極酸化処理を行わなかった他は、実施例 4 と同様にして平版印刷版原版を得て、比較例 1 とした。実施例 1 と同様の評価を行ったところ、皮膜の密度は  $3900 \text{ kg/m}^3$  であった。その他の評価結果は表 2 に示した。

(比較例 2)

基板 A を硫酸濃度  $100 \text{ g/l}$  (アルミニウムイオンを  $0.5 \text{ wt\%}$  含む)、温度  $50^\circ\text{C}$ 、電流密度  $30 \text{ A/dm}^2$  にて陽極酸化処理を行って基板を得た他は、実施例 4 と同様にして平版印刷版原版を得て、比較例 2 とした。実施例 1 と同様の評価を行ったところ、皮膜の密度は  $3300 \text{ kg/m}^3$  であった。その他の評価結果は表 2 に示した。

【0073】

(比較例 3)

実施例 1 に用いた基板 B-1 の製造工程において、電解温度を  $70^\circ\text{C}$  にしたことを除いて実施例 1 と同様にして基板を得た他は、実施例 1 と同様にして平版印刷版原版を得て、比較例 3 とした。実施例 1 と同様の評価を行ったところ、皮膜の密度は  $900 \text{ kg/m}^3$  であった。その他の評価結果は表 2 に示した。

【0074】

【表 2】

	皮膜形成 方法	親水層	密 度 (kg/m <sup>3</sup> )	封 孔 処 理	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	汚 れ
実施例 1	陽極酸化	酸化 アルミ	1 0 5 0	あり	6 0	○
実施例 2	陽極酸化	酸化 アルミ	2 3 0 0	あり	8 0	◎
実施例 3	陽極酸化	酸化 アルミ	3 1 5 0	あり	9 0	◎
実施例 4	陽極酸化	酸化 アルミ	3 1 5 0	なし	1 0 0	○
実施例 5	スパッタ リング	酸化 ケイ素	2 1 9 0	なし	8 0	○
比較例 1	スパッタ リング	酸化 アルミ	3 9 0 0	なし	1 8 0	○
比較例 2	陽極酸化	酸化 アルミ	3 3 0 0	なし	1 5 0	○
比較例 3	陽極酸化	酸化 アルミ	9 0 0	あり	6 0	×

【0 0 7 5】

表 2 の結果より明らかなように、アルミニウム基板の表面に所定の密度の皮膜が形成された支持体を用いた本発明の平版印刷版原版はいずれも感度に優れ、汚れない良好な印刷物が得られることがわかった。

一方、形成された皮膜密度が高すぎる比較例 1、2 では支持体の断熱性が不充分となり、感度が低下した。また、形成された皮膜密度が低すぎる比較例 3 では、感度は良好であるものの印刷物に汚れが発生した。

【0 0 7 6】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザーを用いてコンピュータ等のデジタルデータから直接記録することができ、高感度で、非画像部の汚れの発生がなく、高画質の印刷物が得られる。

【図面の簡単な説明】

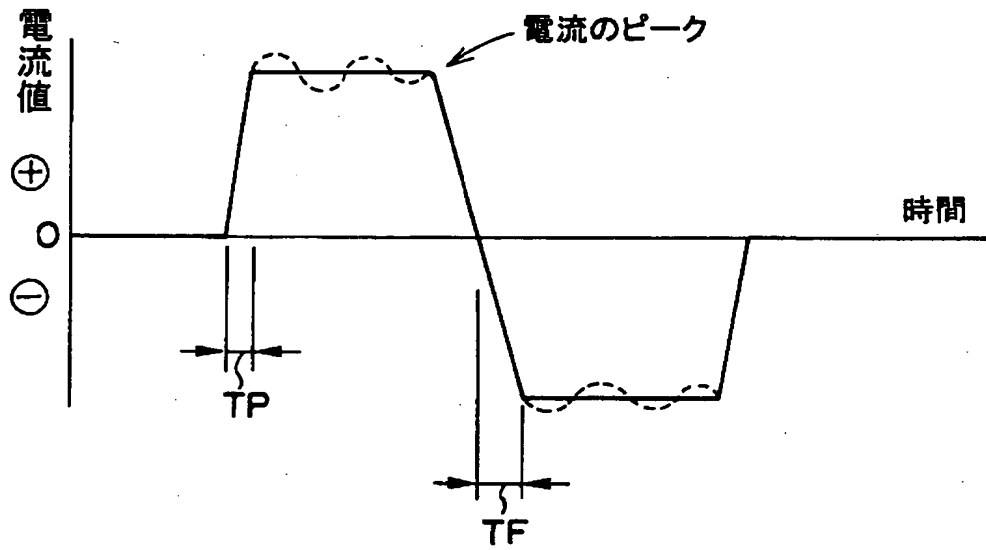
【図 1】 本発明の平版印刷版原版のアルミニウム支持体の電気化学的粗面化に用いる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。



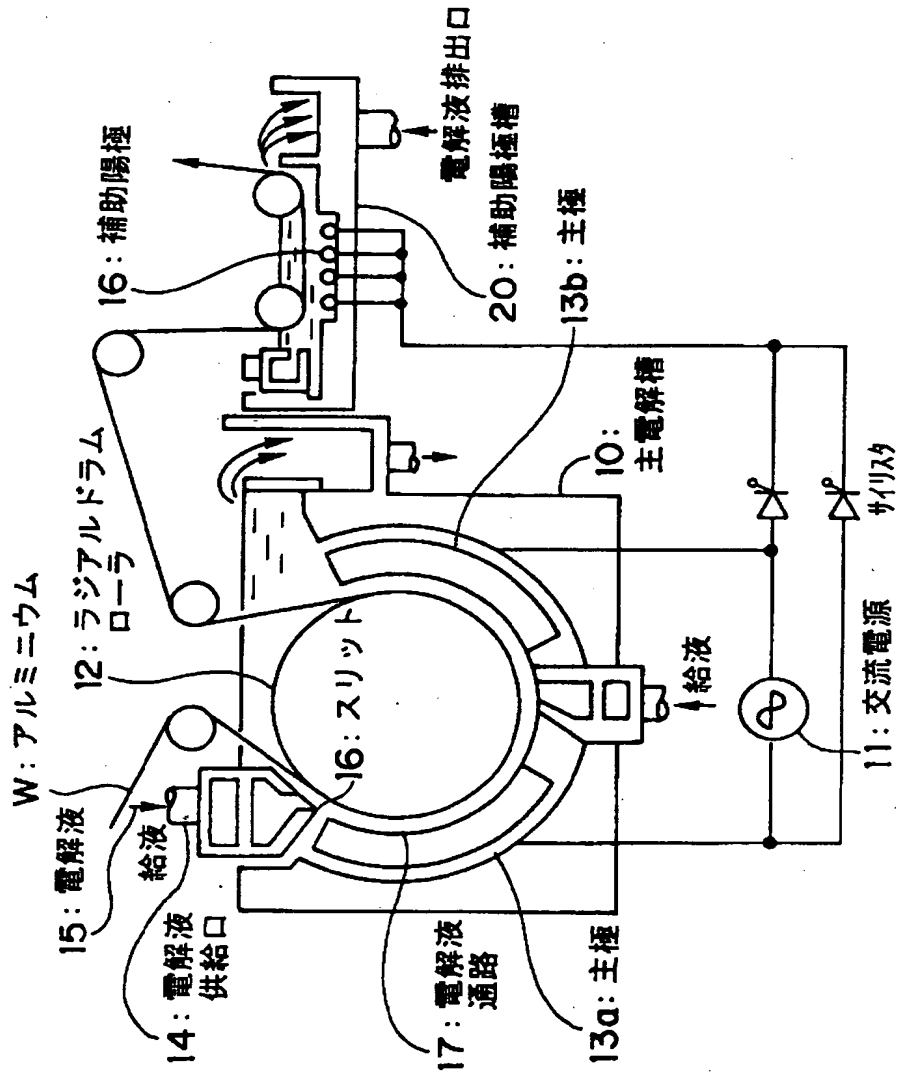
【図 2】 本発明の平版印刷版原版のアルミニウム支持体の電気化学的粗面化に用いるラジアルドラムローラを備えた装置の概略構成図である。

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外線レーザー露光により書き込み可能であり、高感度な画像記録ができ、汚れのない高画質の印刷物が得られるサーマルタイプの平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 粗面化されたアルミニウム基体上に密度が $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$ の無機皮膜を形成してなる支持体上に、赤外線レーザー露光により書き込み可能な記録層を設けてなることを特徴とする。この低密度皮膜は陽極酸化処理により皮膜を設けた後、封孔処理を行うことで形成することが好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社